

PATENTE DE INVENCIÓN

**Instancias
Administrativas**

Uso Exclusivo DPI

21 N° de Solicitud	22 Fecha de Solicitud
00085-1998	13/01/1998
43 Fecha de Publicación	Estado
16/10/1998	Concedida
11 N° Registro Patente	45 Fecha Registro
42559	14/09/2005

12 Tipo de Solicitud	Prioridad
<input type="radio"/> Patente de Invención <input type="radio"/> Patente de Precaucional <input type="radio"/> Modelo de Utilidad <input type="radio"/> Diseño Industrial	31 N° _____ 32 Fecha _____ 33 País _____
51 Clasificaciones IPC (7)	
B01D003/02 C07C027/00 C11B013/00 D21C011/00	
54 TÍTULO O MATERIA DE LA SOLICITUD	
METODO PARA SEPARAR CONSTITUYENTES DE UNA MATERIA PRIMA QUE CONTIENE COMPUESTOS NEUTROS DE JABONES DE TALL OIL DE LICOR NEGRO MEDIANTE DESTILACION DE SENDA CORTA Y LA OBTENCION DE COMPOSICIONES DE ESTEROLES, ESTANOLÉS O ALCOHOLES GRASOS.	
71 SOLICITANTE	
(Apellidos y Nombre o Razón Social, R.U.T - Domicilio, País - Región, Ciudad, Comuna, Correo Electrónico, Fono)	
CABBY BUSINESS INC., CORPORACION ORGANIZADA Y EXISTENTE EN VIRTUD DE LAS LEYES DE LA REPUBLICA DE LAS ISLAS VIRGENES , BRITANICAS - ISLAS VIRGENES BRITANICAS *****	
74 REPRESENTANTE	
(Apellidos y Nombre o Razón Social, R.U.T - Domicilio, País - Región, Ciudad, Comuna, Correo Electrónico, Fono)	
ALEJANDRO MARKOVITS , CL *****	
72 INVENTOR	
(Apellidos y Nombre o Razón Social, R.U.T - Domicilio, País - Región, Ciudad, Comuna, Correo Electrónico, Fono)	
FUENZALIDA DIAZ MIGUEL ANGEL Y MARKOVITS ROJAS ALEJANDRO , CHILE *****	
57 RESUMEN	
Un procedimiento para la separación de los constituyentes insaponificables de los jabones de licor negro de la industria de celulosa es revelado. Los insaponificables se someten a una destilación en una o más columnas de destilación de senda corta a temperaturas entre 100 a 250°C y presión entre 0.01 a 5 mbar para dar origen a fracciones conteniendo esencialmente esterole y estanolés libres; ésteres de esterole, estanolés y alcoholes grasos; y alcoholes grasos libres tales como dicocosanol y tetracosanol. El procedimiento es altamente eficiente y permite la obtención de concentrados de las destinas fracciones de elevada pureza, aptas para su uso y consumo humano o como materia prima para las industrias alimentarias, farmacológicas y cosméticas.	
De conformidad al Art. 44 de la Ley N° 19.039 sobre Propiedad Industrial, declare/declaramos que los datos consignados en este formulario son verdaderos.	Uso Exclusivo DPI RECEPCION

La presente invención se relaciona con un proceso de fraccionamiento del material insaponificable proveniente de los jabones de licor negro de la industria de celulosa, procedimiento mediante el cual se separan entre sí fracciones conteniendo esencialmente esteroides libres, alcoholes grasos y ésteres de esteroides y de alcoholes grasos respectivamente. Las fracciones conteniendo esteroides o alcoholes grasos pueden utilizarse tal cual, en la industria alimentaria, cosmética o farmacéutica o pueden servir de materia prima para su transformación en otros productos de gran demanda.

ANTECEDENTES

Generales

Origen, composición y usos de los jabones del licor negro.

Los jabones de licor negro constituyen un subproducto del proceso Kraft de pulpeado de madera de pino u otra madera. Típicamente en el proceso Kraft las astillas de madera se digieren durante dos horas a 170 °C en un licor acuoso que contiene hidróxido de sodio y sulfuro de sodio. La digestión designifica la madera y da origen a una suspensión acuosa de color oscuro denominado licor negro que en adición de la lignina contiene pulpa de celulosa, jabones sódicos y de ácidos resínicos y de ácidos grasos, una serie de productos orgánicos neutros, tales como esteroides, terpenos, alcoholes grasos, ésteres de esteroides y de alcoholes grasos y productos de degradación de lignina. Bajo estas condiciones la celulosa es estable y permanece en suspensión en el licor negro. Al completarse la reacción de pulpeado, la pulpa de celulosa se separa del licor negro y se lava. La pulpa puede ser usada como tal o sometida a posteriores procesos de purificación.

El licor negro ha de recuperarse tanto por razones ambientales como por razones económicas. Para este fin el licor típicamente se evapora hasta una concentración de aproximadamente entre 23-32 % en peso de sólidos de licor negro, a la cual se separan los jabones de ácidos grasos y resínicos conjuntamente con una serie de compuestos hidrofóbicos o neutros solubilizados en estos jabones y que se concentran en el tope del contenedor desde donde se remueven o se desnatán. Esta fracción se denomina en la literatura técnica inglesa como "skimming" que es el

término que utilizaremos como sinónimo de "jabones de licor negro". Otros nombres utilizados para dicha fracción son "jabón de tall-oil" o también "CSS" por sus siglas en inglés para la expresión "Crude Sulphate Soap".

El skimming contiene generalmente entre 30-50% de agua. La materia sólida es una compleja mezcla de jabones sódicos de ácidos grasos y de ácidos resínicos y una serie de sustancias hidrofóbicas compuestas fundamentalmente de esteroides, estanoles, alcoholes grasos, diterpenoides y ésteres de esteroides y de alcoholes grasos con ácidos grasos. Estos compuestos hidrofóbicos, que en conjunto constituyen la fracción insaponificable neutra que en la literatura técnica se denomina como "unsaps" pueden en ocasiones constituir hasta el 25% de los sólidos del skimming.

En ocasiones el skimming se utiliza como combustible, siendo su poder calorífico un poco menos que la mitad del fuel-oil. Otro uso es su transformación en tall-oil. Esto se hace adicionando ácido sulfúrico y separando el aceite formado de la fase acuosa. Este aceite se conoce en la literatura técnica como CTO (crude tall-oil). El CTO es posteriormente sometido a una serie de destilaciones bajo vacío, que producen ácidos grasos (TOFA o tall-oil fatty acids, que constituyen una de las fracciones de mayor valor del CTO), ácidos resínicos (TOR o tall-oil rosins), tall-oil destilado (DTO) los que tienen una variedad de usos y aplicaciones, y pitch, nombre inglés para el fondo de la destilación, usado como combustible o en la preparación de emulsiones asfálticas.

Hasta hace poco tiempo, el principal motivo para refinar el skimming era separar su fracción insaponificable para mejorar la calidad del CTO.

En la actualidad existe una revaloración de los unsaps mismos como fuente de importantes productos químicos, como esteroides, estanoles, alcoholes superiores, notablemente docosanol y tetracosanol y sus respectivos ésteres, que encuentran una aplicación creciente en la industria farmacéutica, cosmética y de alimentos.

Los procedimientos de refinación de jabones o extracción del material neutro o insaponificable son ampliamente conocidos en el estado de la técnica y consisten sin excepción en la extracción del material insaponificable con diversos solventes

orgánicos, incluido la extracción con solventes supercríticos y se encuentran relativamente optimizados. En cambio, los procedimientos para el fraccionamiento de dichos unsaps adolecen de una serie de desventajas técnicas y también económicas.

Métodos conocidos para el fraccionamiento de los unsaps de skimming.

La composición química media de los unsaps utilizados en la presente invención, proveniente de los skimmings de industrias de celulosa nacionales se indica en Tabla I.

El grupo de constituyentes denominados "otros" está mayoritariamente formado por terpenoides (mono y diterpenos y sus derivados) y betulaprenoles y una serie adicional de compuestos insuficientemente caracterizados actualmente.

La mayoría de los constituyentes identificados de los unsaps indicados en Tabla I son compuestos de interés comercial. Los esteroides, ya sea libres o esterificados tienen diversos usos como materia prima para la industria farmacéutica, cosmética y de fermentación para su transformación en esteroides. Especial relevancia revisten los ésteres de esteroides y de estanoles. Los primeros son importantes agentes antitumorales como se revela en patente US Nº 5,270,041. Los estanoles, que son la forma reducida de los esteroides, tienen importante aplicación en la formulación de dietas para la reducción de los niveles plasmáticos de colesterol. El uso de estanoles libres para dicho fin se revela en patente US 5,244,887 mientras que el uso de estanol ésteres para el mismo fin es revelado en patente US Nº 5,502,045.

En cuanto a los alcoholes grasos, especialmente el docosanol y el tetracosanol, existe un interés creciente debido a sus notables propiedades farmacológicas como agentes antiinflamatorios y antivirales. La utilización de dichos alcoholes para fines farmacológicos se revela en numerosas patentes norteamericanas, a modo de ejemplo patentes US Nº 4, 874, 794; 3,031, 376; 5, 534, 554; 5, 071, 879; y 5,166, 219.

Tabla I

Composición media de unsaps

Compuesto	% peso
3,5-sitostadieno-3-ona	0.6
4-stigmasten-3-ona	0.5
a-sitosterol	0.6
b-sitostanol	7.5
b-sitosterol	21
campestanol	0.6
campesterol	2.1
cicloartenol	0.5
docosanol	4.4
eicosanol	3.6
ergosterol	0.2
escualeno	1.6
ésteres de alcoholes grasos	6.1
ésteres de esteroides	13.7
hexacosanol	0.2
metilencicloartenol	0.4
pimaral	0.7
pimarol	2.1
stigmasta-3-ona	0.3
tetracosanol	2.5
otros	30.8

Los métodos actualmente conocidos para la separación de constituyentes valiosos de los unsaps provenientes de los jabones de licor negro o skimming, casi sin excepción, diversas variantes de disolución y recristalización. Una de las desventajas de esta técnica es que solo permite la recuperación de los esteroides libres, quedando en el licor madre los valiosos alcoholes grasos y los ésteres de alcoholes y de esteroides y que prácticamente no se pueden fraccionar a su vez por recristalización del licor. De este modo no solo se deja de aprovechar los valiosos alcoholes grasos sino también los ésteres de esteroides, lo que priva el preparado de esteroides obtenido por los métodos conocidos en el estado de la técnica de un importante esteroide que fundamentalmente se encuentra en forma esterificada en los unsaps (stigmasterol) y de una no despreciable cantidad de stigmastanol o sitostanol que estudios recientes identifican como uno de los más activos e importante de los esteroides en la reducción de los niveles plasmáticos de colesterol, como se revela en solicitud de patente PCT/CA95/00555 y US Nº 5, 502, 045.

Para ilustrar lo anterior en la Tabla II se indica la composición de esteroides en la fracción de unsap constituido por ésteres. Mediante el procedimiento de esta invención que se describe más abajo, dichos ésteres se han separado del resto de los unsaps, luego se hidrolizaron como será descrito también y se sometieron a análisis cromatográfico con los resultados que se indican:

Tabla II
Composición relativa de los esteroides esterificados presentes en el unsap

esterol	% relativo
β -sitostanol	41.6
campestanol	6.6
campesterol	1.6
stigmasterol	36.6
otros	13.3

De modo que la separación de la fracción de ésteres de los unsaps y su posterior hidrólisis permitieron revelar, en forma sorprendente la presencia en los unsaps de esteroides como el stigmasterol cuya presencia no se detecta habitualmente.

Existen numerosas patentes, principalmente norteamericanas, que revelan las diversas modalidades de la técnica de fraccionamiento de los unsaps.

Así, patente US N° 4, 044, 031 revela un método consistente en la disolución de los unsaps en una mezcla de solventes que incluye hexano-acetona-metanol, seguido por un proceso de extracción líquido-líquido utilizando una mezcla de hexano-acetona-agua, concentrando el extracto y luego enfriando dicho extracto para obtener un concentrado de esteroides por cristalización.

Patente US N° 4, 420, 427 revela un procedimiento mediante el cual se somete a los unsaps a una disolución en caliente con metil etil cetona o una mezcla de metanol con metil etil cetona. Luego, enfriando la mezcla, se separa un precipitado de esteroides que a su vez se separan del licor madre por filtración.

Una variante de los métodos mencionados es revelado en patente US N° 4,265,824 donde los unsaps son disueltos en un solvente orgánico, seguido de la

adición de un ácido fuerte que causa la formación preferente de un compuesto con α -sitosterol, y luego enfriando la mezcla lo que causa la precipitación de β -sitosterol.

La separación de β -sitosterol y de alcoholes grasos del residuo o pitch de la destilación del tall-oil, mediante arrastre con vapor a alta temperatura, entre 190 a 280 °C y la rectificación de los vapores de dichos componentes a vacío ha sido revelado en patente US N° 2, 866, 739, de 1958, titulado " Recovery of β -sitosterol from tall-oil pitch by steam distillation" .

No obstante, dicho procedimiento no se puede aplicar para la separación de los distintos constituyentes de los unsaps, ya que presenta una serie de inconvenientes como el uso de vapor de agua a alta temperatura unido a la considerable degradación térmica y oxidación de sus valiosos constituyentes.

Patente US N° 4,263,103 revela un procedimiento para remover iones férricos a partir de concentrados de esteroides donde dichos concentrados se obtienen a partir de aceites vegetales o de tall oil mediante técnicas de extracción y cristalización básicamente. La presencia de iones férricos en concentrados de esteroides según es revelado tienen un efecto catalítico negativo sobre la estabilidad de los mismos. De modo que los concentrados son sometidos a una evaporación completa en una columna de película descendente a vacío, quedando en el residuo los indeseables iones férricos.

No obstante, el fraccionamiento mediante destilación de senda corta de la compleja mezcla que son los unsaps, con un contenido de alcoholes grasos, esteroides y ésteres de estos, relativamente bajos, para producir concentrados de los mismos, no se conoce en el estado de la técnica.

El procedimiento de fraccionamiento de unsaps de la presente invención, en cambio permite la separación entre sí de esteroides, una fracción enriquecida en alcoholes grasos de la cual se obtiene dichos alcoholes con facilidad y una fracción enriquecida en ésteres. El procedimiento tiene alta eficiencia y no utiliza solventes orgánicos, lo que desde luego es una ventaja adicional, considerando las crecientes restricciones ambientales para el uso de solventes orgánicos.

Descripción de la invención

Materia prima para el proceso de fraccionamiento.

La materia prima utilizada en el proceso de fraccionamiento está constituida por la fracción insaponificable de skimmings, mayoritariamente provenientes de industrias de celulosa nacionales (CELPAC, ARAUCO, etc) aunque es igualmente aplicable a skimmings de cualquier origen. Los unsaps se pueden extraer mediante procedimientos conocidos en el estado de la técnica. Cuando la fracción de insaponificables es extraído mediante solventes orgánicos, dicha fracción es primero desolventizado antes de su fraccionamiento. La desolventización puede llevarse a cabo mediante la aplicación de calor ya sea a la presión normal o preferentemente a presión reducida.

La materia prima de la presente invención puede también estar constituida por dichos unsaps desolventizados y enriquecidos mediante la adición de una o más fracciones provenientes del mismo proceso de separación o de cualquier producto o subproducto derivado. Así por ejemplo, la fracción de ésteres de los unsaps, una vez separada de dichos unsaps, puede hidrolizarse y dicho hidrolizado adicionarse a unsaps desolventizados provenientes de los skimmings. En lo sucesivo el término materia prima se deberá entender como los unsaps desolventizados. Cuando la materia prima consista en unsaps enriquecidos como se ha descrito, se utilizará el término materia prima enriquecida.

Descripción del proceso

Para los fines de la presente invención, la compleja materia prima que se muestra en Tabla I, puede convenientemente dividirse en tres grupos de constituyentes: Un grupo denominado caras debido a sus características físicas, compuesto primordialmente por alcoholes grasos, diterpenos y diterpenoides y otros no identificados, el grupo de los esteroides y estanoles libres, que en lo que sigue se denominará simplemente como esteroides, y un grupo constituido mayoritariamente por ésteres de alcoholes grasos y de esteroides, que en lo que sigue se denomina pitch, debido a su color oscuro, causado por la presencia en dicho pitch de compuestos de degradación de lignina y compuestos oxidados.

La separación de ceras, esteroides y pitch de la materia prima en la presente invención se realiza mediante destilación de la materia prima en una o más columnas de destilación de senda corta, llamadas también columnas de destilación molecular.

Para la separación de ceras, la materia prima se puede destilar en condiciones suaves en un sistema compuesto de una columna de destilación de senda corta. Si se desea también puede utilizarse un sistema con dos o más columnas de destilación de senda corta. En un sistema de multicolumna, el destilado de una primera columna se utiliza para alimentar una segunda columna y el destilado de la segunda columna se utiliza para alimentar a una tercera columna y así sucesivamente. El destilado deviene crecientemente libre de esteroides y de ésteres.

Para la separación de pitch, la materia prima se puede destilar en un sistema compuesto de una columna de destilación de senda corta. Si se desea también puede utilizarse un sistema con dos o más columnas de destilación de senda corta. En un sistema multicolumna, el residuo de la primera columna se utiliza para alimentar una segunda columna y el residuo de la segunda columna se utiliza para alimentar a una tercera columna y así sucesivamente. El residuo deviene crecientemente libre de esteroides y cera.

Uno de los objetivos de la presente invención es proveer un método para producir una cera esencialmente libre de esteroides y pitch. Dicho método comprende (1) la destilación de la materia prima en una columna de destilación de senda corta. Para ello, la materia prima que es sólida a la temperatura ambiente, se funde entre 70 a 100 °C hasta que se licúa, y en ésta condición se alimenta a una columna de destilación de senda corta a la temperatura entre 100 a 200 °C y a la presión entre 0.01 a 5 mbar para producir un destilado cuyo peso es entre 35 a 55 % en peso del peso de la materia prima alimentada y para producir un residuo entre 45 a 65 % en peso del peso de la materia prima alimentada, donde el destilado contiene no menos del 70 % en peso de los alcoholes grasos libres referido al contenido de dichos alcoholes en la materia prima, y (2) coleccionar el destilado o cera esencialmente libre de esteroides y de pitch. Para lograr dicha separación, el tiempo de residencia del destilado en la columna es menor que aproximadamente 15 minutos, preferiblemente menor que aproximadamente 5 minutos.

Otro de los objetivos de la presente invención es proveer un método para producir una cera esencialmente libre de esteroides y de pitch. Dicho método comprende (1) la destilación de la materia prima en una primera columna de destilación de senda corta. Para ello, la materia prima que es sólida a la temperatura ambiente, se funde entre 70 a 100 °C hasta que se licúa, y en ésta condición se alimenta a una columna de destilación de senda corta a la temperatura entre 200 a 250 °C y a la presión entre 0.01 a 5 mbar para producir un primer destilado cuyo peso es entre 70 a 90% en peso del peso de la materia prima alimentada y para producir un primer residuo entre 10 a 25 % en peso del peso de la materia prima alimentada, donde el destilado contiene no menos del 70 % en peso de los alcoholes grasos libres referido al contenido de dichos alcoholes en la materia prima. Para lograr dicha separación, el tiempo de residencia del destilando en la primera columna es menor que aproximadamente 15 minutos, preferiblemente menor que aproximadamente 5 minutos, (2) coleccionar el primer destilado, (3) destilar el primer destilado en una segunda columna de destilación de senda corta a la temperatura entre 100 a 200 °C y a la presión entre 0.01 a 5 mbar para producir un segundo destilado cuyo peso es entre 45 a 65 % en peso, relativo al peso del primer destilado y un segundo residuo cuyo peso es entre 35 a 55 % en peso relativo al primer destilado. Para lograr dicha separación, el tiempo de residencia del destilando en la primera columna es menor que aproximadamente 15 minutos, preferiblemente menor que aproximadamente 5 minutos y, (4) coleccionar el segundo destilado o cera esencialmente libre de esteroides y de pitch.

Otro de los objetivos de la presente invención es proveer un método para producir un concentrado de esteroides esencialmente libres de cera y de pitch. Dicho método comprende (1) la destilación de la materia prima en una primera columna de destilación de senda corta. Para ello, la materia prima que es sólida a la temperatura ambiente, se funde entre 70 a 100 °C hasta que se licúa, y en ésta condición se alimenta a una columna de destilación de senda corta a la temperatura entre 200 a 250 °C y a la presión entre 0.01 a 5 mbar para producir un primer destilado cuyo peso es entre 70 a 90% en peso del peso de la materia prima alimentada y para producir un primer residuo entre 10 a 25 % en peso del peso de la materia prima alimentada, donde el destilado contiene no menos que el 70 % en peso de los esteroides libres referido al contenido en peso de dichos esteroides libres en la materia prima. Para lograr dicha separación, el tiempo de residencia del destilando en la primera columna

es menor que aproximadamente 15 minutos, preferiblemente menor que aproximadamente 5 minutos, (2) coleccionar el primer destilado, (3) destilar el primer destilado en una segunda columna de destilación de senda corta a la temperatura entre 100 a 200 °C y a la presión entre 0.01 a 5 mbar para producir un segundo destilado cuyo peso es entre 45 a 65 % en peso, relativo al peso del primer destilado y un segundo residuo cuyo peso es entre 35 a 55 % en peso relativo al primer destilado. Para lograr dicha separación, el tiempo de residencia del destilando en la segunda columna es menor que aproximadamente 15 minutos, preferiblemente menor que aproximadamente 5 minutos y, (4) coleccionar el segundo residuo o esteroides libres esencialmente libres de cera y de pitch, o sea un concentrado de esteroides.

Otra forma de lograr el objetivo anterior comprende (1) la destilación de la materia prima en una columna de destilación de senda corta. Para ello, la materia prima que es sólida a la temperatura ambiente, se funde entre 70 a 100 °C hasta que se licúa, y en ésta condición se alimenta a una primera columna de destilación de senda corta a la temperatura entre 100 a 200 °C y a la presión entre 0.01 a 5 mbar para producir un primer destilado cuyo peso es entre 40 a 55 % en peso del peso de la materia prima alimentada y para producir un primer residuo entre 45 a 60 % en peso del peso de la materia prima alimentada, donde el primer residuo contiene no menos del 70 % en peso de los esteroides libres referido al contenido de dichos esteroides libres en la materia prima. Para lograr dicha separación, el tiempo de residencia del destilando en la primera columna es menor que aproximadamente 15 minutos, preferiblemente menor que aproximadamente 5 minutos, (2) coleccionar el primer residuo, (3) destilando el primer residuo en una segunda columna de destilación de senda corta a la temperatura entre 200 a 250 °C y a la presión entre 0.01 a 5 mbar para producir un segundo destilado cuyo peso es entre 45 a 65 % en peso, relativo al peso del primer destilado y un segundo residuo cuyo peso es entre 35 a 55 % en peso relativo al primer destilado. Para lograr dicha separación, el tiempo de residencia del destilando en la primera columna es menor que aproximadamente 15 minutos, preferiblemente menor que aproximadamente 5 minutos y, (4) coleccionar el segundo destilado o esteroides libres esencialmente libres de cera y de pitch, o sea un concentrado de esteroides.

Otro de los objetivos de la presente invención es proveer un método para producir un pitch esencialmente libre de esteroides libres y de cera. Dicho método

comprende (1) la destilación de la materia prima en una columna de destilación de senda corta. Para ello, la materia prima que es sólida a la temperatura ambiente, se funde entre 70 a 100 °C hasta que se licúa, y en ésta condición se alimenta a una columna de destilación de senda corta a la temperatura entre 200 a 250 °C y a la presión entre 0.01 a 5 mbar para producir un destilado cuyo peso es entre 75 a 90% en peso del peso de la materia prima alimentada y para producir un residuo entre 10 a 25 % en peso del peso de la materia prima alimentada, y (2) colectar el residuo o pitch esencialmente libre de esteroides y de cera. Para lograr dicha separación, el tiempo de residencia del destilando en la columna es menor que aproximadamente 15 minutos, preferiblemente menor que aproximadamente 5 minutos.

Otro de los objetivos de la presente invención es proporcionar un método para producir un pitch esencialmente libre de esteroides libres y de cera. Dicho método comprende (1) la destilación de la materia prima en una columna de destilación de senda corta. Para ello, la materia prima que es sólida a la temperatura ambiente, se funde entre 70 a 100 °C hasta que se licúa, y en ésta condición se alimenta a una primera columna de destilación de senda corta a la temperatura entre 100 a 200 °C y a la presión entre 0.01 a 5 mbar para producir un primer destilado cuyo peso es entre 40 a 55 % en peso del peso de la materia prima alimentada y para producir un primer residuo entre 45 a 60 % en peso del peso de la materia prima alimentada. Para lograr dicha separación, el tiempo de residencia del destilando en la primera columna es menor que aproximadamente 15 minutos, preferiblemente menor que aproximadamente 5 minutos, (2) colectar el primer residuo, (3) destilando el primer residuo en una segunda columna de destilación de senda corta a la temperatura entre 200 a 250 °C y a la presión entre 0.01 a 5 mbar para producir un segundo destilado cuyo peso es entre 45 a 65 % en peso, relativo al peso del primer destilado y un segundo residuo cuyo peso es entre 35 a 55 % en peso relativo al primer destilado. Para lograr dicha separación, el tiempo de residencia del destilando en la primera columna es menor que aproximadamente 15 minutos, preferiblemente menor que aproximadamente 5 minutos y, (4) colectar el segundo residuo o pitch esencialmente libre de cera y de esteroides libres.

Otro de los objetivos de la presente invención es proveer un método para producir una composición de esteroides y ácidos grasos a partir de pitch. Dicho método comprende (1) hidrolizar el pitch obtenido mediante los métodos arriba descritos en un

medio alcalino, preferentemente una solución acuosa o alcohólica de hidróxido de sodio o potasio o amoníaco puro o en solución acuosa, en presencia de un solvente orgánico, preferentemente un hidrocarburo aromático o alifático, a la temperatura entre 100 a 300 °C y durante un período de tiempo suficiente para producir la hidrólisis de los ésteres del pitch (2) enfriando la mezcla (3) separando la fase orgánica (4) lavando la fase orgánica separada con una solución acuosa de etanol o metanol (5) desolventizando la fase orgánica lavada para obtener una composición de esteroides libres y alcoholes grasos. Dicha composición, si se desea puede adicionarse a la materia prima para la obtención de materia prima enriquecida o puede agregarse a un concentrado de esteroides. Alternativamente, la hidrólisis se puede realizar sin la presencia de un solvente orgánico. En dicho caso, el solvente se adiciona una vez hidrolizado el pitch, extrayéndose los alcoholes y esteroides de dicho hidrolizado, para luego proceder según lo descrito más arriba.

Otro de los objetivos de la presente invención es proveer un método para la producción de una composición de esteroides con un contenido de esteroides de no menos de 90 % en peso, relativo al peso de dicha composición. Dicho método comprende (1) mezclar la fracción esteroides proveniente de una segunda columna de destilación de senda corta con acetona, metil etil cetona, metanol o etanol, o una mezcla de éstos (2) agitar a temperatura ambiente o hervir a reflujo dicha mezcla (3) enfriar la mezcla hasta la temperatura de aproximadamente -20 a 20 °C, (4) separar los cristales producidos durante la etapa de enfriamiento y, (5) desolventizar dichos cristales.

La técnica descrita, es la que habitualmente se utiliza para cristalizar esteroides de materias primas con un contenido de esteroides menor que 50 % en peso aunque también es aplicable a materias primas con mayor contenido de esteroides.

Para los concentrados de esteroides obtenidos por los métodos de la presente invención, existe otra forma de obtención de esteroides casi puros que comprende (1) mezclar el concentrado con acetona u otro solvente, (2) agitar en frío, (3) separar los sólidos del licor madre por ejemplo mediante filtración, y (4) desolventizar los sólidos. Es decir se trata de un simple lavado del concentrado en frío con un solvente. Este proceso es solo posible para los productos de la presente invención, donde el contenido de esteroides es tan elevado que en vez de recrystalizarlos resulta suficiente

lavarlos. Una ventaja adicional notoria de la presente invención, con relación a los tradicionales métodos de disolución total y recristalización

Otro de los objetivos de la presente invención es proveer un método para producir un concentrado de alcoholes grasos entre 20 a 26 carbonos con un contenido en dichos alcoholes de no menos de 75 % en peso relativo al peso del concentrado de alcoholes. Dicho procedimiento comprende (1) mezclar la cera proveniente de una primera columna o de una segunda columna, con un solvente, preferentemente un hidrocarburo alifático o aromático, (2) hervir a reflujo dicha mezcla, (3) enfriar dicha mezcla, (4) separar los cristales producidos durante la etapa del enfriamiento y, (5) desolventizar dichos cristales.

Otro de los objetos de la presente invención es proveer un método para producir una mezcla de cera y esteroides libres, esencialmente libre de pitch. Dicho método comprende (1) la destilación de la materia prima en una columna de destilación de senda corta. Para ello, la materia prima que es sólida a la temperatura ambiente, se funde entre 70 a 100 °C hasta que se licúa, y en ésta condición se alimenta a una columna de destilación de senda corta a la temperatura entre -20 a 250 °C y a la presión entre 0.01 a 5 mbar para producir un destilado cuyo peso es entre 75 a 90% en peso del peso de la materia prima alimentada y para producir un residuo cuyo peso es entre 10 a 25 % en peso del peso de la materia prima alimentada, y (2) coleccionar el destilado esencialmente libre de pitch. Para lograr dicha separación, el tiempo de residencia del destilando en la columna es menor que aproximadamente 15 minutos, preferiblemente menor que aproximadamente 5 minutos.

Otro de los objetos de la presente invención es proveer un método para la producción de un concentrado de esteroides esencialmente libre de cera y de pitch. Dicho método comprende (1) mezclar el primer destilado de una primera columna de destilación de senda corta con acetona, metil etil cetona, metanol o etano o una mezcla de éstos (2) hervir a reflujo dicha mezcla, (3) enfriar la mezcla hasta la temperatura de aproximadamente entre -20 a 20 °C, (4) separar los cristales producidos durante la etapa de enfriamiento y, (5) desolventizar dichos cristales.

Otro de los objetos de la presente invención es proveer un método para la producción de un concentrado de cera esencialmente libre de esteroides y de pitch. Dicho método comprende (1) mezclar el primer destilado de una primera columna de destilación de senda corta con acetona, metil etil cetona, metanol o etanol, o una mezcla de éstos (2) hervir a reflujo dicha mezcla, (3) enfriar la mezcla hasta la temperatura de aproximadamente entre -20 a 20 °C, (4) separar los cristales producidos durante la etapa de enfriamiento, y (5) desolventizar el licor madre para recuperar un concentrado de ceras.

Otro de los objetos de la presente invención es proveer un método para la producción de un concentrado de alcoholes grasos esencialmente libre de esteroides y de pitch. Dicho método comprende (1) mezclar el primer destilado de una primera columna de destilación de senda corta con acetona, metil etil cetona, metanol o etanol o una mezcla de éstos (2) hervir a reflujo dicha mezcla, (3) enfriar la mezcla hasta la temperatura de aproximadamente entre -20 a 20 °C, (4) separar los cristales producidos durante la etapa de enfriamiento, (5) desolventizar el licor madre, (6) disolver el sólido residual de la desolventización de la etapa (5) con hexano, heptano, tolueno, xileno o una mezcla de éstos (7) hervir a reflujo dicha mezcla, (8) enfriar la mezcla hasta la temperatura de aproximadamente entre -20 a 20 °C, (9) separar los cristales producidos durante la etapa de enfriamiento, y (10) desolventizar dichos cristales.

Otro de los objetos de la presente invención es proveer un método para la producción de un concentrado de esteroides esencialmente libre de cera y de pitch. Dicho método comprende (1) mezclar el primer residuo de una primera columna de destilación de senda corta con acetona, metil etil cetona, metanol o etanol o una mezcla de (2) agitar a temperatura ambiente o hervir a reflujo dicha mezcla, (3) enfriar la mezcla hasta la temperatura de aproximadamente entre -20 a 20 °C, (4) separar los cristales producidos durante la etapa de enfriamiento y, (5) desolventizar dichos cristales.

Otro de los objetos de la presente invención es proveer un método para la producción de un pitch esencialmente libre de esteroides y de ceras. Dicho método comprende (1) mezclar el primer residuo de una primera columna de destilación de senda corta con acetona, metil etil cetona, metanol o etanol o una mezcla de éstos (2)

hervir a reflujo dicha mezcla, (3) enfriar la mezcla hasta la temperatura de aproximadamente entre -20 a 20°C , (4) separar los cristales producidos durante la etapa de enfriamiento, (5) desolventizar el licor madre para obtener un concentrado de pitch.

El pitch obtenido por los métodos de la presente invención puede convenientemente purificarse o decolorarse para obtener un concentrado de ésteres aptos para su utilización alimentaria.

Para ello, el pitch de color oscuro puede destilarse en una columna de destilación de senda corta, con el evaporador a la temperatura igual o mayor que 250°C y con el condensador a la temperatura entre 150°C a 200°C y a la presión entre 0.01 a 5 mbar. Se ha descubierto en forma sorprendente que el destilado en dichas condiciones es claro o de un leve color ambarino, mientras que la materia oscura, oxidada o degradada queda en el residuo de la columna.

Otra forma de purificar o descolorar el pitch para su adecuación a uso humano, consiste en la adsorción de las impurezas oscuras con carbon activo u otro adsorbente. La manera de llevar a cabo dicha descoloración será descrita en los ejemplos.

Desde luego, el pitch puede decolorarse también previo a su hidrólisis para la producción de esterol o estanoles o alcoholes grasos libres, si se desea.

Los términos "esencialmente libre" en esta invención se interpretan como sigue:

Cera esencialmente libre de pitch: Fracción de la materia prima con un contenido de ésteres de alcoholes grasos y de esterol menor que 20% en peso de ésteres relativo al contenido de dichos ésteres en la materia prima y un contenido alcoholes grasos no menor que el 70% en peso de dichos alcoholes referidos al contenido de dichos alcoholes en la materia prima.

Cera esencialmente libre de esterol libre: Fracción de la materia prima con un contenido de esterol libre menor que el 20% en peso de esterol libre relativo al contenido de esterol de la materia prima y un contenido alcoholes grasos no menor

que el 70 % en peso de dichos alcoholes referidos al contenido de dichos alcoholes en la materia prima.

Esteroles esencialmente libres de pitch: Fracción de la materia prima con un contenido de ésteres de alcoholes grasos y de esteroides menor que 20 % en peso de ésteres relativo al contenido de dichos ésteres en la materia prima y un contenido de esteroides y estanoles libres no menor que el 70 % en peso de dichos esteroides y estanoles libres referidos al contenido de dichos esteroides libres en la materia prima.

Esteroides esencialmente libres de ceras: Fracción de la materia prima con un contenido de alcoholes grasos libres menor que el 20 % en peso de dichos alcoholes referidos al contenido de dichos alcoholes en la materia prima y un contenido de esteroides y estanoles libres no menor que el 70 % en peso de dichos esteroides y estanoles libres referidos al contenido de dichos esteroides libres en la materia prima.

Pitch esencialmente libre ceras: Fracción de la materia prima con un contenido de alcoholes grasos libres menor que el 20 % del contenido de dichos alcoholes libres referidos a la materia prima y un contenido de ésteres de alcoholes y de esteroides no menor que el 70 % en peso de dichos alcoholes referidos al contenido de dichos alcoholes en la materia prima.

Pitch esencialmente libre de esteroides: Fracción de la materia prima con un contenido de esteroides y estanoles libres menor que el 20 % del contenido de dichos esteroides y estanoles libres referido al contenido de dichos esteroides y estanoles libres en la materia prima y un contenido de ésteres de alcoholes grasos y de esteroides no menor que el 70 % en peso de dichos alcoholes referidos al contenido de dichos alcoholes en la materia prima.

Descripción de los dibujos

La presente invención utiliza para sus objetivos lo que se conoce como columna de destilación de senda corta o columna de destilación molecular que en las condiciones de operación de la presente invención separa en forma eficiente la compleja mezcla de compuestos neutros de la materia prima en cera, concentrado

esteroles libres y pitch. En una columna de destilación convencional a vacío, la distancia entre la superficie de evaporación y la superficie de condensación es mucho mayor que el camino libre medio de las moléculas a la presión de operación, y el aparato consiste generalmente de un rehervidor, una columna de fraccionamiento, condensador operando bajo vacío. En una columna de destilación molecular, el camino del vapor para llegar al condensador no se encuentra obstruido ya que el condensador está separado del evaporador por una distancia menor que el camino libre medio de las moléculas que destilan. Habitualmente en un destilador molecular el camino libre medio de las moléculas es de algunos centímetros. No obstante con el fin de lograr mayores tasas de destilación, la distancia entre la superficie de evaporación y la superficie de condensación es levemente superior a la distancia del camino libre medio. Columnas de destilación de senda corta donde la superficie de evaporación y la superficie de condensación son próximas, son adecuadas para los objetivos de la presente invención. Se consideran dichas superficies como próximas cuando la distancia entre dichas superficies es menor que aproximadamente 50 centímetros, preferiblemente entre aproximadamente 3 a 50 centímetros. Tales columnas de destilación de senda corta en muchos aspectos operan de manera similar a un destilador molecular.

Son columnas adecuadas para los objetivos de la presente invención, columnas de destilación de senda corta de película descendente con o sin raspador, columnas de destilación de senda corta centrífugas y columnas de destilación de senda corta de multietapas y otras.

Figura 1 muestra una columna de destilación de senda corta con raspadores y todo el equipamiento auxiliar utilizada en la presente invención, que está disponible de UIC GmbH y su subsidiaria norteamericana UIC Inc. Desde luego pueden utilizarse otras columnas de destilación de senda corta o evaporadores. La presente invención puede ahora explicarse con referencia las Figuras 1, 2 y 3.

Con referencia a la Figura 1, la columna de destilación de senda corta 1 tiene una superficie de evaporación 2 situada próxima a un condensador interno hueco 3, por cuyo interior se hace circular un fluido calefactor que entra al condensador 3 vía entrada 17 y sale vía salida 18. La fuente de dicho fluido de transferencia de calor no se muestra. Materia prima 5 se alimenta por el tope a un alimentador graduado 6 de

doble pared provista de una entrada 32 y una salida 33 para un fluido de transferencia de calor que mantiene la materia prima en estado líquido. La fuente del fluido calefactor no se muestra. La materia prima 5 fluye hacia abajo por la superficie del evaporador 2 mientras un distribuidor-raspador 7 esparce la materia prima 5 sobre la superficie 2. Un motor 8 provisto de un regulador de velocidad 9 adosado al tope del evaporador 1 en el flanche 10 hace girar al eje 11 y el distribuidor-raspador 7. El efecto combinado de la gravedad y del distribuidor-raspador 7 permite el movimiento descendente de una película delgada y uniforme sobre toda la superficie del evaporador 2. Se aplica calor a la película delgada en la superficie del evaporador haciendo circular un fluido de transferencia de calor a través de la chaqueta 12; el fluido de transferencia de calor entra vía entrada 13 y sale vía salida 14. La fuente del fluido de transferencia de calor no se muestra. La temperatura del fluido de transferencia de calor en la chaqueta 12 de la columna 1 es inferior en al menos 50 °C a la temperatura del fluido de transferencia de calor en el condensador interno 3 de la columna 1. Un fluido de transferencia de calor adecuado puede ser agua, agua a presión, vapor de agua, etilenglicol, aceite y similares.

El espacio 15 entre la superficie del evaporador 2 y el condensador interno 3 es evacuado vía línea de vacío 16 conectado a una trampa fría 21 de doble pared cuyo interior 21 contiene un medio de enfriamiento, que puede ser aire líquido o líquido seco con isopropanol a modo de ejemplo. La combinación de vacío y calor permite que los componentes volátiles se escapen de la película delgada, viajen a través del espacio 15 y que condensen sobre el condensador interno 3. Componentes más volátiles quedan retenidos en la trampa fría. Destilando que no se muestra, fluye hacia abajo en forma de película delgada sobre la superficie 2 del evaporador y se recibe en el matraz 19. Destilado fluye hacia abajo por la superficie exterior del condensador interno 3 y se recibe en matraz 20. A medida que la película delgada fluye hacia abajo, se enriquece en pitch o en pitch más esteroides. El vacío en el espacio 15 se produce mediante una bomba de vacío de vanos rotatorios 23 provista de un filtro de los gases de escape y conectada a la salida 4 de la trampa fría 21 a través de una bomba de difusión 25. Un sensor de presión 26 envía una señal eléctrica al medidor de presión 28 que indica la presión en el espacio 15. Sobre la entrada de la bomba de difusión 25 se encuentra una válvula micrométrica 27 que permite regular la presión mediante la entrada controlada de aire por entrada 34. La columna 1 y accesorios se

encuentran fijos a un soporte metálico 30 que descansa sobre una base 31. Un panel eléctrico 29 contiene las conexiones para el sensor de presión 26 el motor 8, la bomba de difusión 25 la bomba rotatoria de vacío 23 y los termostatos para los fluidos de transferencia de calor que no se muestran.

Usando un sistema de destilación conteniendo solo una columna de destilación de senda corta como se muestra en la Figura 1, la fracción destilada consiste generalmente de cera o de cera con esteroides libres. Cuando la fracción destilada recogida en el matraz 20 consiste en cera con esteroides libres, dicha fracción puede ser alimentada a otra columna de destilación de senda corta (véase Figura 2) para producir una fracción destilada esencialmente libre de esteroides libres y un residuo esencialmente libre de cera.

Quando la fracción destilada en la primera columna recogida en matraz 20 consiste esencialmente en cera, el residuo recogido en matraz 19 puede ser alimentada a una segunda columna de destilación de senda corta (véase Figura 3) para producir una fracción destilada esencialmente libre de pitch y un residuo esencialmente libre de esteroides libres.

Generalmente, se prefiere un sistema de una columna de destilación de senda corta. Sin embargo, en algunos casos es preferible el uso de dos o más columnas de destilación de senda corta en serie. El uso de múltiples columnas de destilación de senda corta se ilustran en las Figuras 2 y 3.

En la Figura 2, cada columna 100 y 200 son columnas de destilación de senda corta ilustradas esquemáticamente y, pueden ser similares a la de la Figura 1 o pueden ser de otro tipo de diseño de columna de evaporación de senda corta. Por la línea 101 se alimenta la materia prima al estanque acumulador-dosificador 102 de la columna 100. Mediante la línea 103 se alimenta la materia prima al tope de la columna 100 de tal manera que fluya en forma de película sobre la superficie 104 de la columna 100. Un sistema distribuidor-raspador (no ilustrado) puede utilizarse como se muestra en la Figura 1 para asegurar una distribución uniforme sobre la superficie de la columna. La columna 100 posee una chaqueta 105 para transferir calor a la superficie 104 de la columna, mediante un fluido de transferencia de calor que se alimenta a la chaqueta 105 por la línea 106 y se evacúa por la línea 107. Además, la

columna posee un condensador interno 108 próxima a la superficie 104 separado por el espacio 109. Mediante la bomba de vacío 111 se aplica vacío al espacio 109 a través de la línea 110. El destilado fluye a través del condensador 108 para abandonar la columna 100 por la línea 113. A su vez, el destilando o fondo de la destilación fluye por la superficie 104 para abandonar la columna por la línea 112.

El destilado o tope de la destilación de la columna 100 es conducido por la línea 113 al estanque acumulador-dosificador 202 de la columna 200. Mediante la línea 203 se alimenta el destilando de la columna 100 al tope de la columna 200 de tal manera que fluya en forma de película sobre la superficie 204 de la columna 200. Un sistema distribuidor-raspador (no ilustrado) puede utilizarse como se muestra en la Figura 1 para asegurar una distribución uniforme sobre la superficie de la columna. La columna 200 posee una chaqueta 205 para transferir calor a la superficie 204 de la columna, mediante un fluido de transferencia de calor que se alimenta a la chaqueta 205 por la línea 206 y se evacúa por la línea 207. Además, la columna posee un condensador interno 208 próxima a la superficie 204 separado por el espacio 209. Mediante la bomba de vacío 211 se aplica vacío al espacio 209 a través de la línea 210. El destilado fluye a través del condensador 208 para abandonar la columna 200 por la línea 213. A su vez, el destilando o fondo de la destilación fluye por la superficie 204 para abandonar la columna por la línea 212.

En la Figura 3, cada columna 300 y 400 son columnas de destilación de senda corta ilustradas esquemáticamente y, pueden ser similares a la de la Figura 1 o pueden ser de otro tipo de diseño de columna de evaporación de senda corta. Por la línea 301 se alimenta la materia prima al estanque acumulador-dosificador 302 de la columna 300. Mediante la línea 303 se alimenta la materia prima al tope de la columna 300 de tal manera que fluya en forma de película sobre la superficie 304 de la columna 300. Un sistema distribuidor-raspador (no ilustrado) puede utilizarse como se muestra en la Figura 1 para asegurar una distribución uniforme sobre la superficie de la columna. La columna 300 posee una chaqueta 305 para transferir calor a la superficie 304 de la columna, mediante un fluido de transferencia de calor que se alimenta a la chaqueta 305 por la línea 306 y se evacúa por la línea 307. Además, la columna posee un condensador interno 308 próxima a la superficie 304 separado por el espacio 309. Mediante la bomba de vacío 311 se aplica vacío al espacio 309 a

través de la línea 310. El destilado fluye a través del condensador 308 para abandonar la columna 300 por la línea 312. A su vez, el destilando o fondo de la destilación fluye por la superficie 304 para abandonar la columna por la línea 313.

El destilando o fondo de la destilación de la columna 300 es conducido por la línea 313 al estanque acumulador-dosificador 402 de la columna 400. Mediante la línea 403 se alimenta el destilando de la columna 300 al tope de la columna 400 de tal manera que fluya en forma de película sobre la superficie 404 de la columna 400. Un sistema distribuidor-raspador (no ilustrado) puede utilizarse como se muestra en la Figura 1 para asegurar una distribución uniforme sobre la superficie de la columna. La columna 400 posee una chaqueta 405 para transferir calor a la superficie 404 de la columna, mediante un fluido de transferencia de calor que se alimenta a la chaqueta 405 por la línea 406 y se evacúa por la línea 407. Además, la columna posee un condensador interno 408 próxima a la superficie 404 separado por el espacio 409. Mediante la bomba de vacío 411 se aplica vacío al espacio 409 a través de la línea 410. El destilado fluye a través del condensador 408 para abandonar la columna 400 por la línea 413. A su vez, el destilando o fondo de la destilación fluye por la superficie 404 para abandonar la columna 400 por la línea 412.

Los ejemplos siguientes que ilustran con más detalles la invención no la limitan. Las técnicas analíticas utilizadas se describen después de las ejemplificaciones que siguen.

En los ejemplos que a continuación se describen se ha utilizado una materia prima conteniendo aproximadamente un 52 % de cera, 33 % de esteroides libres y 15 % de ésteres o pitch.

Ejemplo 1

Producción de cera

Se cargaron 94 gramos de materia prima fundidos en el alimentador graduado de una columna de destilación de sonda corta ilustrada en Figura 1. La temperatura en el alimentador se mantuvo a 80 °C mediante circulación de agua en la chaqueta. La temperatura en la chaqueta de la columna se mantuvo a 150 °C mediante circulación de un aceite mineral a dicha temperatura. La temperatura del condensador era 80 °C. Una vez que la presión en la columna alcanzó el valor de 0.1 mbar (presión absoluta) se comenzó a alimentar y con el distribuidor-raspador girando a la velocidad de aproximadamente 200 r.p.m. La tasa de alimentación fue aproximadamente 1 ml por minuto. Una vez terminada la operación se recogió un destilado que pesó 40.4 gramos y sea el 43 % en peso de la materia prima alimentada. La masa recogida en la trampa fría fue el 2 % en peso de la alimentación.

La composición del destilado fue de un 95% de ceras y un 3,8% de esteroides. En la fracción de ceras se encuentra aproximadamente un 94% del docosanol de la alimentación y un 91 % del tetracosanol de la alimentación.

Ejemplo 2

Producción de pitch

Se cargaron en el alimentador de la columna de destilación de sonda corta 104 gramos de materia prima a 80 °C. La temperatura del evaporador de la columna fue 230 °C y la del condensador 195 °C. La presión de operación fue 0.1 mbar y la tasa de alimentación fue aproximadamente 1 ml por minuto y con el distribuidor-raspador girando a la velocidad de aproximadamente 200 r.p.m. Al término de la operación la masa recogida en la trampa fría fue el 6.1 % en peso de la masa alimentada, mientras que la masa del destilado representó el 76.1 % en peso de la masa de materia prima alimentada. El pitch o residuo representó el 17.8 % en peso de la masa de materia prima alimentada y tenía aproximadamente un 81 % de ésteres de esteroides y alcoholes grasos, un 18 % de esteroides y un 1% de ceras.

Ejemplo 3

Producción de cera y esteroides libres

Se tomaron 50 gramos del destilado del ejemplo 2 y se cargaron en el alimentador de la columna de destilación de senda corta. La temperatura en el alimentador se mantuvo a 95 °C. La temperatura del evaporador de la columna fue 150 °C y la temperatura del condensador fue 80 °C. La presión de operación fue 0.1 mbar y la tasa de alimentación fue aproximadamente 1 ml por minuto y con el distribuidor-raspador girando a la velocidad de aproximadamente 200 r.p.m. El destilado que se recogió representó el 50.6 % en peso de la alimentación y tuvo una composición de ceras de 90% y de esteroides del 10 %. Los alcoholes grasos en esta corriente corresponden aproximadamente a un 70% de los alcoholes grasos totales alimentados. En el destilando o fondo de la destilación se encuentra aproximadamente el 87% de los esteroides alimentados. No se recuperó masa en la trampa fría.

Ejemplo 4

Producción de esteroides y pitch

Se toman 43 gramos del residuo del ejemplo 1 y se cargan en el alimentador de la columna de destilación de senda corta a la temperatura de 100 °C y se alimentaron al evaporador de la columna a la tasa de 1 ml por minuto. La temperatura del evaporador fue de 230°C, la temperatura del condensador fue 145 °C, la presión en la columna se mantuvo a 0.1 mbar y con el distribuidor-raspador girando a la velocidad de aproximadamente 200 r.p.m.. Al término de la operación el destilado recogido pesó 29 gramos, representando el 67.4 % en peso de la masa alimentada, y el residuo 14 gr representando el 32.6 % en peso de la masa alimentada. No hubo destilado en la trampa fría. La corriente de tope posee aproximadamente un 92% de los esteroides alimentados y, la corriente de fondo un 90% de ésteres de esteroides y de alcoholes grasos.

Ejemplo 5

Hidrólisis de pitch

Se utilizan 100 gramos de pitch, producidos según se describe en ejemplo 4, con un contenido de esteroides libres de aproximadamente 5.2 % en peso, se mezclaron con 300 gramos de una solución metanólica de KOH al 15 % con 300 gramos de tolueno y se cargaron a un reactor de presión Parr, modelo 4522 donde se dejaron reaccionar bajo agitación a la temperatura de 252 °C y a la presión de 58 bar durante tres horas. Una vez enfriado el contenido del reactor la mezcla se vació a un embudo de decantación, recuperándose la fase orgánica superior. Dicha fase se mezcló con 50 ml de una solución etanólica acuosa 1:1 en volumen y se agitó en forma vigorosa durante algunos minutos, vertiéndose en seguida a un embudo de decantación. Se repitió esta operación hasta que la solución acuosa resultante del lavado de la fase orgánica tuviera un pH neutro. La fase orgánica separada se desolventizó. Los sólidos recuperados pesaron 92.7 gramos y su composición en tanto por ciento en peso de la masa recuperada fue: Esteroides libres 43.2%; alcoholes grasos 19%; ácidos grasos 36%.

Ejemplo 6

Obtención de concentrado de alcoholes grasos

Se toman 55 gramos de ceras obtenidos según se describe en ejemplo 1, se mezclaron con 250 ml de hexano y se calentaron e hirvieron a reflujo durante 15 minutos, después del cual se dejaron enfriar a una velocidad de aproximadamente 1°C por minuto, hasta alcanzar la temperatura de 5 °C. La mezcla cristalizada fue filtrada en un matraz Kitasato bajo vacío, en un filtro Büchner usando papel filtro Whatman Nº 5. Los cristales fueron desolventizados en una estufa de vacío a 1 mbar y 100 °C durante 6 horas. Los cristales así obtenidos tienen un contenido de alcoholes grasos del 90% con la pureza señalada en la tabla 3:

Tabla 3
Pureza relativa de alcoholes grasos obtenidos de la cera

compuesto	% relativo
eicosanol	5.9
docosanol	52.0
tetracosanol	30.0
hexacosanol	1.2
esteroles	8.0

Ejemplo 7

Producción de una composición de esteroides libres 1

Se tomaron 25 gramos de concentrado de esteroides producidos según se describe en ejemplo 3, se mezclaron con 95 ml de acetona y se hirvieron a reflujo durante 15 minutos, después del cual se dejaron enfriar a la velocidad de enfriamiento de aproximadamente 1 °C por minuto hasta alcanzar la temperatura de 5 °C. La mezcla cristalizada fue filtrada en un matraz Kitasato bajo vacío, en un filtro Büchner usando papel filtro Whatman N° 5. Los cristales fueron desolventizados en una estufa de vacío a 1 mbar y 100 °C durante 6 horas. Los cristales así obtenidos tienen una pureza de esteroides de 92.7%.

Ejemplo 8

Producción de una composición de esteroides libres 2

Se tomaron 15 gramos de concentrado de esteroides producidos según se describe en ejemplo 4, se mezclaron con 40 ml de acetona a una temperatura de -5 °C en un matraz de erlenmeyer de 100 ml. La mezcla se agitó por 5 minutos mediante agitador magnético. Posteriormente, la mezcla fue filtrada en un matraz Kitasato bajo vacío, en un filtro Büchner usando papel filtro Whatman N° 5. Los sólidos fueron desolventizados en una estufa de vacío a 1 mbar y 100 °C durante 6 horas. Los sólidos así obtenidos tienen una pureza de esteroides de 87 %.

Ejemplo 9

Purificación del concentrado de ceras y esteroides

Se tomaron 30 gramos de la corriente de tope generada en el ejemplo 2. Se mezclaron con 60 gr de metanol, se hirvieron a reflujo durante 15 minutos, después del cual se dejaron enfriar a la velocidad de enfriamiento de aproximadamente 1 °C por minuto hasta alcanzar la temperatura de 5 °C. La mezcla cristalizada fue filtrada en un matraz Kitasato bajo vacío, en un filtro Büchner usando papel filtro Whatman N° 5. Los cristales así obtenidos presentaron una pureza de esteroides de 77%.

Ejemplo 10

Purificación del filtrado de ceras

Se tomó el licor madre metanólico resultante de la filtración del ejemplo 9, se desolventizó y se enfrió en desecadora a vacío. La masa resultante se disolvió en una relación sólido : hexano = 1 : 2 y se hirvió a reflujo durante 15 minutos, después del cual se dejaron enfriar a la velocidad de enfriamiento de aproximadamente 1 °C por minuto hasta alcanzar la temperatura de 5 °C. La mezcla cristalizada fue filtrada en un matraz Kitasato bajo vacío, en un filtro Büchner usando papel filtro Whatman N° 5. Los cristales así obtenidos presentaron una pureza de docosanol de 47 % y tetracosanol de 21 %.

Ejemplo 11

Purificación del concentrado de esteroides y pitch

Se tomaron 45 gramos de la corriente de fondo generada en el ejemplo 1. Se mezclaron con 150 ml de metil etil cetona y se hirvieron a reflujo durante 15 minutos, después del cual se dejaron enfriar a la velocidad de enfriamiento de aproximadamente 1 °C por minuto hasta alcanzar la temperatura de 0 °C. La mezcla cristalizada fue filtrada en un matraz Kitasato bajo vacío, en un filtro

Büchner usando papel filtro Whatman Nº 5. Los cristales así obtenidos presentaron una pureza de esteroides de 81 %.

Ejemplo 12

Hidrólisis del filtrado de pitch

Se tomó el licor madre resultante de la filtración del ejemplo 11, se desolventizó y se enfrió en desecadora a vacío. La masa resultante posee un 52% de ésteres y un 45% de esteroides. Se utilizaron 10 gramos de la masa y se disolvieron con 40 gr de una solución metanólica de KOH al 15 % y con 40 gramos de tolueno, para luego cargarlo a un reactor de presión Parr, modelo 4522 donde se dejaron reaccionar bajo agitación a la temperatura de 254 °C y a la presión de 59 bar durante tres horas. Una vez enfriado el contenido del reactor la mezcla se vació a un embudo de decantación, recuperándose la fase orgánica superior. Dicha fase se mezcló con 25 ml de una solución etanólica acuosa 1:1 en volumen y se agitó en forma vigorosa durante algunos minutos, vertiéndose en seguida a un embudo de decantación. Se repitió esta operación hasta que la solución acuosa resultante del lavado de la fase orgánica tuviera un pH neutro. La fase orgánica separada se desolventizó. Los sólidos recuperados pesaron 9.6 gramos y el análisis de su composición arrojó un 87 % de esteroides libres y un 10% de alcoholes grasos.

Ejemplo 13

Purificación del Pitch 1

Se tomaron 25 gr del concentrado de pitch obtenido del ensayo 2 y se cargaron en el alimentador de la columna de destilación de senda corta, calentado a 200 °C con aceite mineral. La temperatura del evaporador de la columna fue 250 °C y la del condensador 200 °C. La presión de operación fue 0.1 mbar y la tasa de alimentación fue aproximadamente 1 ml por minuto y con el distribuidor-raspador girando a la velocidad de aproximadamente 200 r.p.m. Al término de la operación la masa recogida en el destilado fue de 24 gramos, lo que corresponde a un 97% de la masa alimentada. La masa así obtenida

presenta una coloración clara amar, notablemente menos intensa que la masa alimentada de color oscuro.

Ejemplo 14

Purificación del Pitch 2

Se tomaron 35 gr del concentrado de pitch obtenido del ensayo 4 y se disolvieron al 5% con cloroformo a temperatura ambiente obteniéndose una solución negra. La solución se eluyó por una columna de vidrio con frita porosa de 15 mm de d.i. y 30 cm de largo cargada hasta la mitad con alúmina embebida en cloroformo, a razón de 10 ml / min y a temperatura ambiental. La solución resultante de color amarillo anaranjado se desolventizó en un rotavapor marca Büchi modelo R-124V a 10 mbar. La masa resultante es color amar cristalina.

Descripción de la técnica analítica: Análisis Cromatográfico

La identificación y determinación de los constituyentes del unsap y fracciones del unsap obtenidas mediante la descripción de la patente, se realizó mediante cromatografía capilar gaseosa. La metodología cromatográfica empleada es el resultado de un amplio estudio de las condiciones y técnicas más adecuadas en la determinación de los constituyentes presentes en el unsap y fracciones del unsap.

a) Parámetros operacionales cromatográficos

Cromatógrafo Hewlett Packard modelo HP 5890 serie 2
columna capilar HP-5, 30 m largo, 0.32 mm di, 0.25 µm película

temperatura horno	:	300 °C (isoterma)
temperatura inyector	:	320 °C
temperatura detector	:	320 °C
flujo carrier (He)	:	0.92 ml/min
split	:	60:1
duración programa	:	15 min
inyección	:	0.5 µl

b) Preparación de la muestra

- en matraz aforado de 25 ml pesar con precisión de 0.1 mgr alrededor de 100 mgr de muestra
- disolver completamente con tetrahidrofurano (THF) y enraazar
- en un tubo de silanización agregar exactamente 500 μ l de la solución antes preparada
- paralelamente en matraz aforado de 100 ml pesar con precisión de 0.1 mgr alrededor de 50 mgr de 5 β -coleston-3 α -ol
- disolver completamente con n-propanol y enraazar
- adicionar al tubo de silanización exactamente 500 μ l de la solución de 5 β -coleston-3 α -ol
- llevar a sequedad bajo atmósfera de nitrógeno con calentamiento suave
- agregar 300 μ l de Bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida (BSTFA)
- adicionar 300 μ l de piridina
- mantener la solución a 70 °C durante 10 min
- llevar a sequedad bajo atmósfera inerte con calentamiento suave
- disolver con 500 μ l de THF

Nota: Todos los reactivos deben ser de grado analítico

c) Cálculos

- registrar el área del compuesto de interés
- registrar el área del 5 β -coleston-3 α -ol
- calcular el porcentaje peso del compuesto de interés mediante la fórmula:

$$\%X = \frac{A_x \cdot M_p}{A_p \cdot M_m} \cdot 100$$

donde, X : porcentaje peso del compuesto de interés

A_x : área cromatográfica del compuesto de interés

M_p : masa adicionada del patrón (5 β -coleston-3 α -ol)

A_p : área cromatográfica del patrón (5 β -coleston-3 α -ol)

M_m : masa adicionada de la muestra.

REIVINDICACIONES

1.- Un método para separar constituyentes de una materia prima que contiene compuestos neutros de jabones de licor negro CARACTERIZADO porque comprende;

a) alimentar la materia prima a una columna de destilación de senda corta a la presión entre 0.01 a 5 mbar, estando el evaporador de la columna a la temperatura entre 100 °C a 200 °C, estando el condensador de dicha columna a la temperatura entre 60 °C a 100 °C, para formar un destilado cuyo peso es entre 35 % a 55 % en peso del peso de la materia prima alimentada

b) coleccionar el destilado como cera esencialmente libre de esteroides y de pitch

c) una columna de destilación de senda corta que tiene una superficie de evaporación y una superficie de condensación separadas por una distancia no mayor que 50 centímetros

d) un tiempo de residencia en la columna del material de alimentación menor que 15 minutos.

2.- Un método para separar constituyentes de una materia prima que contiene compuestos neutros de jabones de licor negro CARACTERIZADO porque comprende;

a) alimentar la materia prima a una primera columna de destilación de senda corta a la presión entre 0.01 a 5 mbar, estando el evaporador de la columna a la temperatura entre 200 °C a 250 °C, estando el condensador de dicha columna a la temperatura entre 100 °C a 180 °C, para formar un primer destilado cuyo peso es entre 70 % a 90 % en peso del peso de la materia prima alimentada

b) coleccionar el primer destilado

c) alimentar el primer destilado coleccionado en la b) o una parte de dicho primer destilado a una segunda columna de destilación de senda corta a la presión entre 0.01 a 5 mbar estando el evaporador de la columna a la temperatura entre 100 °C a 200 °C, estando el condensador de dicha columna a la temperatura entre 50 °C a 120

°C, para formar un segundo destilado cuyo peso es entre 45 % a 65 % en peso del peso de la alimentación de la segunda columna

d) coleccionar el segundo destilado como cera esencialmente libre de esteroides y de pitch

e) una primera columna de destilación de sonda corta que tiene una superficie de evaporación y una superficie de condensación separadas por una distancia no mayor que 50 centímetros y una segunda columna de destilación de sonda corta que tiene una superficie de evaporación y una superficie de condensación separadas por una distancia no mayor que 50 centímetros

f) un tiempo de residencia en la primera columna del material de alimentación menor que 15 minutos y un tiempo de residencia en la segunda columna del material de alimentación menor que 15 minutos.

3.-Un método para producir un concentrado de alcoholes grasos de entre 20 a 26 carbonos aproximadamente según reivindicación 1 o 2 CARACTERIZADO, porque comprende;

a) mezclar el destilado coleccionado en la etapa b) o una parte de dicho destilado con un solvente orgánico o mezclar el segundo destilado coleccionado en la etapa d) o una parte de dicho destilado con un solvente orgánico

b) calentar o hervir a reflujo la mezcla de etapa a)

c) enfriar la mezcla de etapa b) hasta una temperatura de -20 a 20 °C o menos

d) coleccionar los sólidos producidos en etapa c)

e) desolventizar los sólidos de etapa d)

f) coleccionar los sólidos de etapa e)

4.- El método según reivindicación 3 CARACTERIZADO porque el solvente de la etapa a) es hexano, heptano o cualquier hidrocarburo alifático de 6 a 10 átomos de carbono, benceno, xileno, o tolueno o un mezcla cualquiera de dos o más de dichos solventes.

5.- El método según reivindicación 2 o 3 CARACTERIZADO porque los sólidos de la etapa c) contienen no menos de 70 % en peso de docosanol o tetracosanol.

6.- Un método para separar constituyentes de una materia prima que contiene compuestos neutros de jabones de licor negro CARACTERIZADO porque comprende;

a) alimentar la materia prima a una primera columna de destilación de senda corta a la presión entre 0.01 a 5 mbar, estando el evaporador de la columna a la temperatura entre 200 °C a 250 °C, estando el condensador de dicha columna a la temperatura entre 100 °C a 180 °C, para formar un primer destilado cuyo peso es entre 70 % a 90 % en peso del peso de la materia prima alimentada



b) coleccionar el primer destilado



c) alimentar el primer destilado coleccionado en la etapa b) o una parte de dicho primer destilado a una segunda columna de destilación de senda corta a la presión entre 0.01 a 5 mbar estando el evaporador de la columna a la temperatura entre 180 °C a 200 °C, estando el condensador de dicha columna a la temperatura entre 60 °C a 100 °C, para formar un segundo residuo cuyo peso es entre 35 % a 55 % en peso del peso de la alimentación de la segunda columna



d) coleccionar el segundo residuo como esteroides esencialmente libres de cera y de pitch

e) una primera columna de destilación de senda corta que tiene una superficie de evaporación y una superficie de condensación separadas por una distancia no mayor que 50 centímetros y una segunda columna de destilación de senda corta que tiene una superficie de evaporación y una superficie de condensación separadas por una distancia no mayor que 50 centímetros

f) un tiempo de residencia en la primera columna del material de alimentación menor que 15 minutos y un tiempo de residencia en la segunda columna del material de alimentación menor que 15 minutos.

7.-Un método para separar constituyentes de una materia prima que contiene compuestos neutros de jabones de licor negro CARACTERIZADO porque comprende;

a) alimentar la materia prima a una primera columna de destilación de senda corta a la presión entre 0.01 a 5 mbar, estando el evaporador de la columna a la temperatura entre 100 °C a 200 °C, estando el condensador de dicha columna a la temperatura entre 60 °C a 100 °C, para formar un primer residuo cuyo peso es entre 40 % a 55 % en peso del peso de la materia prima alimentada

b) coleccionar el primer residuo

c) alimentar el primer residuo coleccionado en la etapa b) o una parte de dicho primer residuo a una segunda columna de destilación de senda corta a la presión entre 0.01 a 5 mbar estando el evaporador de la columna a la temperatura entre 200 °C a 250 °C, estando el condensador de dicha columna a la temperatura entre 100 °C a 150 °C, para formar un segundo destilado cuyo peso es entre 45 % a 65 % en peso del peso de la alimentación de la segunda columna

d) coleccionar el segundo destilado como esteroides esencialmente libres de cera y de pitch

e) una primera columna de destilación de senda corta que tiene una superficie de evaporación y una superficie de condensación separadas por una distancia no mayor que 50 centímetros y una segunda columna de destilación de senda corta que tiene una superficie de evaporación y una superficie de condensación separadas por una distancia no mayor que 50 centímetros

f) un tiempo de residencia en la primera columna del material de alimentación menor que 15 minutos y un tiempo de residencia en la segunda columna del material de alimentación menor que 15 minutos.

8.- El método según reivindicación 6 o 7 para producir una composición de esteroides CARACTERIZADO porque comprende:

a) mezclar el segundo residuo colectado en la etapa d) o una parte de dicho segundo residuo con un solvente orgánico o mezclar el segundo destilado colectado en la etapa d) o una parte de dicho segundo destilado con un solvente orgánico

b) calentar o hervir a reflujo la mezcla de la etapa a)

c) enfriar la mezcla de la etapa b) hasta una temperatura de -20 a 20 °C

d) separar los sólidos producidos en la etapa c)

e) desolventizar los sólidos de la etapa d)

f) colectar los sólidos de etapa e)

9.- El método según reivindicación 8 CARACTERIZADO porque el solvente de la etapa a) es acetona, metil etil cetona o cualquier dialquil cetona que contenga entre 3 y 10 átomos de carbono, metanol o etanol o cualquier alcohol alifático de 1 a 6 átomos de carbono o una mezcla cualquiera de dos o más de dichos solventes.

10.- El método según reivindicación 8 o 9 CARACTERIZADO porque los sólidos desolventizados de la etapa f) contienen al menos 90 % en peso de esteroles o estanoles libres.

11.- El método según reivindicación 6 o 7 para producir una composición de esteroides CARACTERIZADO porque comprende:

a) mezclar el segundo residuo colectado en la etapa d) o una parte de dicho segundo residuo con un solvente orgánico o mezclar el segundo destilado colectado en la etapa d) o una parte de dicho segundo destilado con un solvente orgánico

b) agitar la mezcla de etapa a) a la temperatura ambiente o a la temperatura menor que la temperatura de ambiente

c) separar la fase sólida y líquida de la mezcla de etapa b)

d) desolventizar la fase sólida de la etapa c)

e) coleccionar los sólidos de etapa d)

12- El método según reivindicación 11 CARACTERIZADO porque el solvente de la etapa a) es acetona, metil etil cetona o cualquier dialquil cetona que contenga entre 3 y 6 átomos de carbono, metanol o etanol o cualquier alcohol alifático de 1 a 6 átomos de carbono o una mezcla cualquiera de dos o más de dichos solventes.

13- El método según reivindicación 11 o 12 CARACTERIZADO porque los cristales desolventizados de la etapa e) contienen al menos 80 % en peso de esteroides o esteroles libres.

14.-Un método para separar constituyentes de una materia prima que contiene compuestos neutros de jabones de licor negro CARACTERIZADO porque comprende;

a) alimentar la materia prima a una columna de destilación de senda corta a la presión entre 0.01 a 5 mbar, estando el evaporador de la columna a la temperatura entre 200 °C a 250 °C, estando el condensador de dicha columna a la temperatura entre 100 °C a 180 °C, para formar un residuo cuyo peso es entre 10 % a 20 % en peso del peso de la materia prima alimentada

b) coleccionar el residuo como pitch esencialmente libre de esteroides y de cera

c) una columna de destilación de senda corta que tiene una superficie de evaporación y una superficie de condensación separadas por una distancia no mayor que 50 centímetros

d) un tiempo de residencia en la columna del material de alimentación menor que 15 minutos.

15.-Un método para separar constituyentes de una materia prima que contiene compuestos neutros de jabones de licor negro CARACTERIZADO porque comprende;

a) alimentar la materia prima a una primera columna de destilación de senda corta a la presión entre 0.01 a 5 mbar, estando el evaporador de la columna a la temperatura entre 100 °C a 200 °C, estando el condensador de dicha columna a la temperatura entre 60 °C a 100 °C, para formar un primer residuo cuyo peso es entre 45 % a 65 % en peso del peso de la materia prima alimentada

b) coleccionar el primer residuo

c) alimentar el primer residuo coleccionado en la etapa b) o una parte de dicho primer residuo a una segunda columna de destilación de senda corta a la presión entre 0.01 a 5 mbar estando el evaporador de la columna a la temperatura entre 200 °C a 250 °C, estando el condensador de dicha columna a la temperatura entre 100 °C a 200 °C, para formar un segundo residuo cuyo peso es entre 25 % a 35 % en peso del peso de la alimentación de la segunda columna

d) coleccionar el segundo residuo como pitch esencialmente libres de cera y de esteroides.

e) una primera columna de destilación de senda corta que tiene una superficie de evaporación y una superficie de condensación separadas por una distancia no mayor que 50 centímetros y una segunda columna de destilación de senda corta que tiene una superficie de evaporación y una superficie de condensación separadas por una distancia no mayor que 50 centímetros

f) un tiempo de residencia en la primera columna del material de alimentación menor que 15 minutos y un tiempo de residencia en la segunda columna del material de alimentación menor que 15 minutos.

16- El método según reivindicación 14 o 15 para producir una composición de ésteres de esteroides o estanoles o alcoholes grasos CARACTERIZADO porque comprende:

a) alimentar el residuo colectado en la etapa b) o una parte de dicho residuo o alimentar el segundo residuo de la etapa d) o una parte de dicho residuo a una columna de destilación de sonda corta a la presión entre 0.01 a 5 mbar, estando el evaporador de la columna a la temperatura de 250 °C o mayor, estando el condensador de dicha columna a la temperatura entre 120 °C a 200 °C, para formar un destilado cuyo peso es mayor que 80% en peso del peso de la materia prima alimentada

b) coleccionar el destilado como una composición de ésteres de esteroides o estanoles

c) una columna de destilación de sonda corta que tiene una superficie de evaporación y una superficie de condensación separadas por una distancia no mayor que 50 centímetros

d) un tiempo de residencia en la columna del material de alimentación menor que 15 minutos.

17.- El método según reivindicación 14, 15, 16 o 38 para producir una composición de ésteres de esteroides o estanoles o alcoholes grasos CARACTERIZADO, porque comprende:

a) disolver el residuo colectado en la etapa b) o una parte de dicho residuo en un solvente orgánico o disolver el segundo residuo de la etapa d) o una parte de dicho residuo en un solvente orgánico o disolver el destilado de la etapa b) o una parte de dicho destilado en un solvente orgánico o disolver los sólidos de etapa f) o una parte de dichos sólidos en un solvente orgánico

b) contactar la solución de etapa a) con un adsorbente

c) separar la solución y el adsorbente de etapa b)

d) desolventizar la solución de etapa c)

e) coleccionar los sólidos desolventizados de etapa d)

18.- El método según reivindicación 17 CARACTERIZADO porque el solvente orgánico de la etapa a) es un hidrocarburo aromático o un hidrocarburo clorado.

19.-El método según reivindicación 18 CARACTERIZADO porque el solvente orgánico de la etapa a) ^{es} cloroforno o tetracloruro de carbono.

20.-El método según reivindicación 17, 18 o 19 CARACTERIZADO porque el adsorbente de la etapa b) es carbón activo o alúmina o silicatos o tierras diatomáceas.

21.-El método según reivindicación 16, 17, 18, 19 o 20 CARACTERIZADO porque la composición de ésteres de esteroleos o estanoles o alcoholes grasos contiene no menos de 90 % en peso de dichos ésteres.

22.- Un método para producir una composición de esteroleos, estanoles, o alcoholes grasos libres según reivindicaciones 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, La 38 CARACTERIZADO porque comprende;

a) mezclar el residuo colectado en la etapa b) o una parte de dicho residuo o mezclar el segundo residuo de la etapa d) o una parte de dicho segundo residuo o mezclar los sólidos de la etapa e) o una parte de dichos sólidos o mezclar una composición de esteroleos de esteroleos o estanoles o alcoholes grasos o mezclar los sólidos de etapa f) o una parte de dichos sólidos con una solución acuosa o alcohólica de hidróxido de sodio o de potasio o de amonio o amoníaco puro y un solvente orgánico.

b) calentar la mezcla de la etapa a) a la temperatura entre 100 °C a 300 °C por un tiempo suficiente

c) enfriar la mezcla de la etapa b)

d) separar la fase orgánica de la mezcla de la etapa c)

e) mezclar la fase orgánica de la etapa d) con agua

f) separar la fase orgánica y el agua de la etapa e)

g) desolventizar la fase orgánica separada de la etapa f).

h) coleccionar sólidos producidos de la etapa g)

23.- El método según reivindicación 22 CARACTERIZADO porque el solvente de etapa a) es un hidrocarburo aromático o alifático.

24.- El método según reivindicación 23 CARACTERIZADO porque el solvente es tolueno o xileno o hexano.

25.- El método según reivindicación 22, 23 o 24 CARACTERIZADO porque la composición de los sólidos de etapa h) contiene al menos 50 % en peso de esteroides, esteroles o alcoholes grasos libres.

26.- Un método para separar constituyentes de una materia prima que contiene compuestos neutros de jabones de licor negro CARACTERIZADO porque comprende;

a) alimentar la materia prima a una columna de destilación de sonda corta a la presión entre 0.01 a 5 mbar, estando el evaporador de la columna a la temperatura entre 200 °C a 250 °C, estando el condensador de dicha columna a la temperatura entre 80 °C a 120 °C, para formar un destilado cuyo peso es entre 70 % a 90 % en peso del peso de la materia prima alimentada

b) coleccionar el destilado como cera y esteroides esencialmente libre de pitch

c) una columna de destilación de sonda corta que tiene una superficie de evaporación y una superficie de condensación separadas por una distancia no mayor que 50 centímetros

d) un tiempo de residencia en la columna del material de alimentación menor que 15 minutos.

27.- Un método para producir una composición de esteroides libres según reivindicación 26 CARACTERIZADO porque comprende;

a) mezclar el destilado colectado en la etapa b) o parte de dicho destilado con un solvente orgánico

b) calentar o hervir a reflujo la mezcla de la etapa a)

c) enfriar la mezcla de etapa b) hasta una temperatura de -20 a 20 °C

d) separar los sólidos del licor madre de la etapa c)

e) desolventizar los sólidos de etapa d)

f) coleccionar los sólidos de etapa e)

28.- El método según reivindicación 27 CARACTERIZADO porque el solvente en la etapa a) es acetona, metil etil cetona o cualquier dialquil cetona que contenga entre 3 y 10 átomos de carbono, metanol o etanol o cualquier alcohol alifático de 1 a 6 átomos de carbono o una mezcla cualquiera de dos o más de dichos solventes.

29.- El método según reivindicación 27 o 28 CARACTERIZADO porque la composición de esteroides contiene al menos 90 % en peso de esteroides o estanoles libres

30.- Un método para producir un concentrado de alcoholes grasos según reivindicación 26 CARACTERIZADO porque comprende;

a) mezclar el destilado colectado en la etapa b) o parte de dicho destilado con un solvente orgánico

b) calentar hervir a reflujo la mezcla de la etapa a)

c) enfriar la mezcla hervida hasta una temperatura de -20 a 20 °C o menos

d) separar el licor madre de los sólidos producidos de la etapa c)

- e) desolventizar el licor madre de la etapa d)
- f) mezclar los sólidos producidos en la etapa e) con un solvente orgánico
- g) calentar o hervir a reflujo la mezcla de las etapa f)
- h) enfriar la mezcla hervida de la etapa g) hasta una temperatura de -20 a 20 °C o menos
- i) separar los sólidos de la etapa h)
- j) desolventizar los sólidos de la etapa i)

31.- El método según reivindicación 30 CARACTERIZADO porque el solvente en la etapa a) es acetona, metil etil cetona o cualquier dialquil cetona (qu) contenga entre 3 y 10 átomos de carbono, metanol o etanol o cualquier alcohol alifático de 1 a 6 átomos de carbono o una mezcla cualquiera de dos o más de dichos solventes.

32. El método según reivindicación 31 CARACTERIZADO porque el solvente de la etapa f) es hexano, heptano, tolueno o xileno o una mezcla cualquiera de dos o más de dichos solventes.

33.- El método según reivindicación 29, 30 o 32 CARACTERIZADO porque el concentrado de alcoholes grasos contiene al menos 50 % en peso de docosanol o tetracosanol.

34.-Un método para separar constituyentes de una materia prima que contiene compuestos neutros de jabones de licor negro CARACTERIZADO porque comprende;

a) alimentar la materia prima a una columna de destilación de senda corta a la presión entre 0.01 a 5 mbar, estando el evaporador de la columna a la temperatura entre 100 °C a 200 °C, estando el condensador de dicha columna a la temperatura entre 60 °C a 100 °C, para formar un residuo cuyo peso es entre 45 % a 65 % en peso del peso de la materia prima alimentada

- b) coleccionar el residuo como pitch y esteroides esencialmente libre de cera
- c) una columna de destilación de seda corta que tiene una superficie de evaporación y una superficie de condensación separadas por una distancia no mayor que 50 centímetros
- d) un tiempo de residencia en la columna del material de alimentación menor que 15 minutos.

35.- Un método para producir una composición de esteroides según reivindicación 34 CARACTERIZADO porque comprende;

- a) mezclar el residuo coleccionado en la etapa b) o parte de dicho residuo con un solvente orgánico
- b) hervir a reflujo la mezcla de la etapa a)
- c) enfriar la mezcla de etapa b) hasta una temperatura de -20 a 20 °C
- d) separar los sólidos de la etapa etapa c)
- e) desolventizar los sólidos de la etapa d)
- f) coleccionar los sólidos de etapa e)

36.- El método según reivindicación 35 CARACTERIZADO porque el solvente en la etapa a) es acetona, metil etil cetona o cualquier dialquil cetona que contenga entre 3 y 10 átomos de carbono, metanol o etanol o cualquier alcohol alifático de 1 a 6 átomos de carbono o una mezcla cualquiera de dos o más de dichos solventes.

37.- El método según reivindicación 35 o 36 CARACTERIZADO porque la composición de esteroides contiene al menos 90 % en peso de esteroides o estanoles libres

38.- Un método para producir una composición de esteroides o estanoles o alcoholes grasos libres según reivindicación 34 CARACTERIZADO porque comprende;

a) mezclar el residuo colectado en la etapa b) o parte de dicho residuo con un solvente orgánico

b) calentar o hervir a reflujo la mezcla de la etapa a)

c) enfriar la mezcla hervida hasta una temperatura de -20 a 20 °C

d) separar el licor madre de los sólidos de etapa c)

e) desolventizar el licor madre de la etapa d)

f) coleccionar los sólidos de etapa e)

h) mezclar los sólidos de etapa f) o una parte de dichos sólidos con una solución acuosa o alcohólica de hidróxido de sodio o de potasio o de amonio o amoníaco puro y un solvente orgánico.

g) calentar la mezcla a la temperatura entre 100 °C a 300 °C por un tiempo suficiente

h) enfriar la mezcla de la etapa b)

i) separar la fase orgánica de la mezcla de etapa c)

j) mezclar la fase orgánica de etapa i) con agua

k) separar la fase orgánica y el agua de la etapa j)

l) desolventizar la fase orgánica separada en etapa k).

m) coleccionar los sólidos de etapa l)

39.- El método según reivindicación 38 CARACTERIZADO porque el solvente en la etapa a) es acetona, metil etil cetona o cualquier dialquilo cetona que contenga entre 3 y 10 átomos de carbono, metanol o etanol o cualquier alcohol alifático de 1 a 6 átomos de carbono o una mezcla cualquiera de dos o más de dichos solventes.

40.- El método según reivindicación 39 **CARACTERIZADO** porque el solvente de la etapa h) es hexano, heptano, tolueno o xileno o una mezcla cualquiera de dos o más de dichos solventes.

41.- El método según reivindicación 38, 39 o 40 CARACTERIZADO porque la composición de esteroles o estanoles o alcoholes grasos libres contiene no menos de 50 % en peso de de esteroles o estanoles o alcoholes grasos libres.

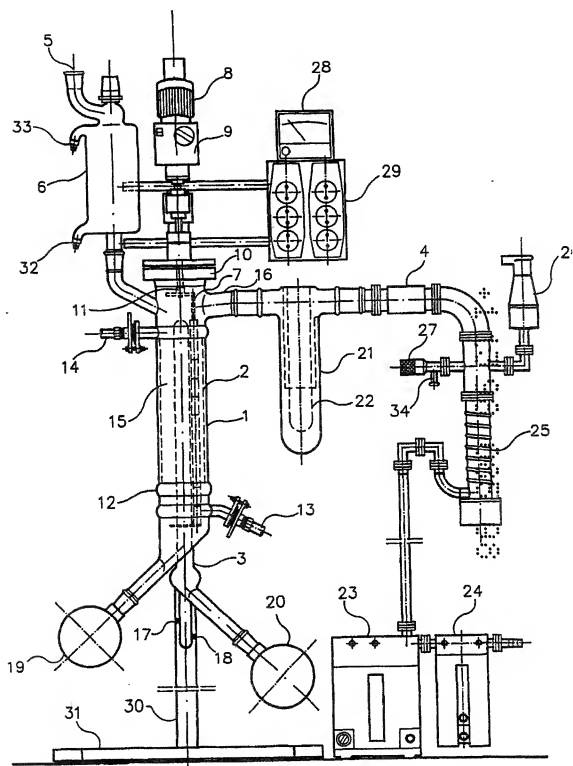


Figura 1

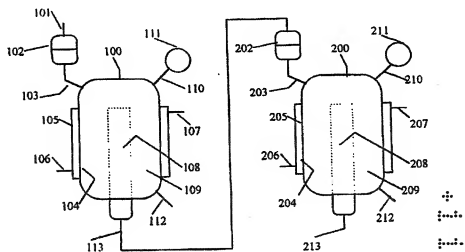


Figura 2

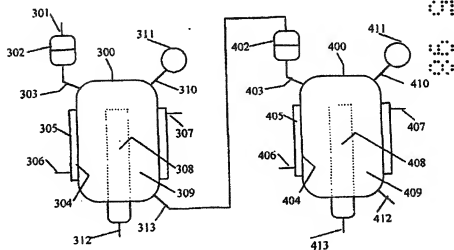


Figura 3